

粉碎による石灰石の相転移について

著者	シノハラ H.アルマンド, 杉山 和正, 齋藤 文良, 早稲田 嘉夫
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	51
号	1/2
ページ	71-79
発行年	1995-12
URL	http://hdl.handle.net/10097/34025

粉碎による石灰石の相転移について

Armando H. Shinohara^{**}, 杉山 和正^{*}, 齋藤 文良^{*}, 早稲田嘉夫^{*}

Phase Transformation of Calcite by Grinding

By Armando H. SHINOHARA, Kazumasa SUGIYAMA, Fumio SAITO, Yoshio WASEDA,

1. はじめに

石灰石 (Limestone) は、我が国が自給できる唯一の重要な鉱物資源であり、セメント、製鉄、製紙、化学工業などで多用されている。これらの用途に供する場合には、原料鉱石に対して粉碎操作を施すことが一般的であり、近年では、鉱石をミクロン、あるいはサブミクロンサイズまで微粉碎することが要求されるようになってきている。石灰石の微粉碎工程では、機械的活性が発現したり、結晶構造が変化する、いわゆるメカノケミカル効果が起こる¹⁾。特に、結晶構造変化については、主要構成成分の方解石 (calcite) が霰石 (aragonite) へ相転移することが知られている²⁾。石灰石の粉碎による霰石の生成に関しては、Burns ら (1956)³⁾ の実験的研究が最初であり、以来、石灰石の粉碎とそれに伴う相転移 (結晶構造変化) に関する検討が、多くの研究者らによって行われてきた。しかしながら、相転移に関しては、石灰石中の方解石成分が霰石へ相転移するという報告と、その逆相転移もあるという報告があり、必ずしも統一していない。

本資料では、石灰石の粉碎によるメカノケミカル効果に関する既往の研究結果を要約すると共に、方解石の相転移には、雰囲気中の水分が重要な役割を果たしているという研究結果を紹介する。なお、既往の研究において用いられた試料は、方解石、石灰岩、石灰石と記載されているが、これらは含有する不純物の種類とその量によって化学組成に若干の違いはあるものの、主要構成成分は炭酸カルシウム (方解石) で、その結晶構造は三方晶系である。本稿では、これらの試料を総称して「石灰石」と称し、相転移に関しては方解石-霰石間での結晶構造変化を意味することとする。

2. 石灰石のメカノケミカル効果

一般に固体の破壊は、それを構成する化学結合状態 (共有結合等) の部分的破断を意味し、破壊された表面における原子は、化学的に、また、物理的に活性化した高化学ポテンシャル状態にある。このようにして発現した活性を機械的活性と称するが、活性化した破断面では、周囲の物質を吸着したり、あるいは、相互凝集や反応したりして、その活性化レベルを低下させ、安定化が図られる。このような化学ポテンシャルの増減過程で物質に起こる様々な効果・変化を、メカノケミカル効果と称する。メカノケミカル効果は、様々な形態で現れるが、その一つに同質異像物質への相転移 (polymorphic transformation) がある。Table 1 には、Lin⁴⁾ らが纏めた粉碎による種々の鉱石について報告されている同質異像物質への相転移例を示す。

Fig.1²⁾ には、方解石と霰石 (斜方晶系) の2つの結晶系間の熱力学的エネルギーの差を示す。同図より、2つの結晶系は、自由エネルギー (G) に差があり、また、相転移には活性化エネルギー (G^{*}) が必要である。これまでに測定された活性化エネルギーの値は、およそ 160–450 kJ/mol の範囲となっている²⁾。Fig. 2^{5,6)} には、方解石と霰石の状態図を示す。温度、圧力

平成7年9月27日受理

* 東北大学素材工学研究所

** 東北大学素材工学研究所等研究生

Table 1 Polymorphic changes occurring in different chemical systems caused by a comminution process in drygrinding⁴⁾

Density Hardness	Calcite 2.72 3.0 Rhombohedral	\rightleftharpoons CaCO ₃	Aragonite 2.95 3.5-4.0 Orthorhombic
Density Hardness	Vaterite 2.64 - Hexagonal	\longrightarrow CaCO ₃	Calcite 2.72 3.0 Rhombohedral
Density Hardness	Quartz 2.65 7.0 Hexagonal	\longrightarrow SiO ₂	Silica 2.20 7.0 Amorphous
Density Hardness	α -Lead Dioxide 9.88 - Orthorhombic	\rightleftharpoons PbO ₂	β -Lead Dioxide 9.63 5.5 Tetragonal
Density Hardness	Zirconia-I 5.74 - Monoclinic	\rightleftharpoons ZrO ₂	Zirconia-II 5.86 - Tetragonal
Density Hardness	Massicot 9.64 - Orthorhombic	\rightleftharpoons PbO	Litharge 9.35 - Tetragonal
Density Hardness	Wurtzite 3.98 4.0 Hexagonal	\longrightarrow ZnS	Sphalerite 4.0-4.1 3.5-4.0 Cubic
Density Hardness	Silver Iodide 5.68 - Hexagonal	\longrightarrow AgI	γ -Silver Iodide 5.68 - Cubic
Density Hardness	γ -Ferric Oxide 5.07 5 Tetragonal	\longrightarrow Fe ₂ O ₃	α -Ferric Oxide 5.29 5-6 Rhomboidal
Density Hardness	Europium Oxide-I - - Cubic C-type	\longrightarrow Eu ₂ O ₃	Europium Oxide-II - - Monoclinic B-type

Density : [Mg/m³], Hardness : [-]

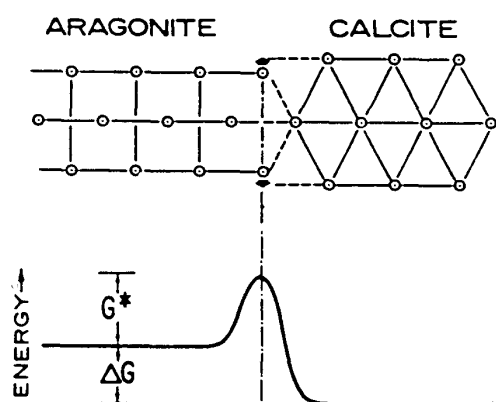


Fig. 1 Schematic illustration, in two dimensions, of atomic model for rate of migration of highly coherent solid-solid interface²⁾.

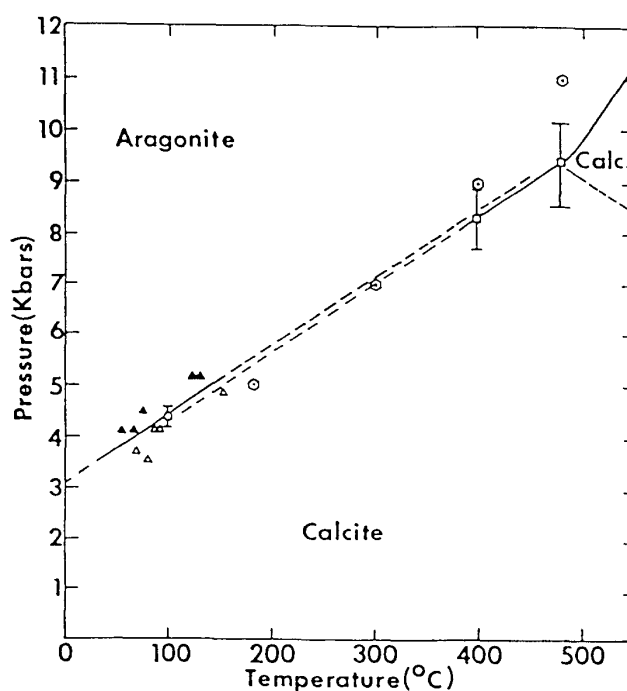


Fig. 2 Calcite-aragonite equilibrium diagram^{5,6)}.

変化による方解石から霰石への相転移は、おおよそ、0℃で2.8–3.0kbar、100℃で4.2–4.4kbarの高圧力が必要であり、温度と圧力の関係を直線的と見なすと、その傾きは約13.7–13.8bars/℃となる^{5,6)}。通常の温度、圧力では方解石が安定相であり、霰石が生成する条件にはない²⁾。参考までに方解石、霰石の結晶学的データをTable 2に示す。

粉碎による石灰石の相転移に関するBurnsら³⁾の研究は、乳鉢を用いた石灰石の乾式粉碎に関するものである。結果の一例として、Fig. 3には、粉碎産物のX線回折図形を示す。すなわち、石灰石を30分粉碎すると霰石の生成が認められ、38.3時間粉碎処理後は、殆どが霰石となる。しかしながら、霰石へと相転移した粉碎産物を450℃に加熱すると方解石へ逆相転移することは確

Table 2 Physical and optical properties of calcite and aragonite.

Mineral name	方解石 (calcite)	霰石 (aragonite)
Space group & cell parameters (nm)	$R\bar{3}c$ $a = 0.4989$ $c = 1.7062$	$Pmcn$ $a = 0.4962$ $b = 0.7968$ $c = 0.5744$
Density (Mg/m ³)	2.71	2.93
Cleavage	{10 $\bar{1}$ 1}	{010}, {110}
Twinning	{01 $\bar{1}$ 2}, {0001}	{110}
Hardness	3	3.5–4
Refractive index	uniaxial, negative $\epsilon = 1.486$ $\omega = 1.658$	biaxial (2V=18), negative $\alpha = 1.530$ $\beta = 1.680$ $\gamma = 1.685$

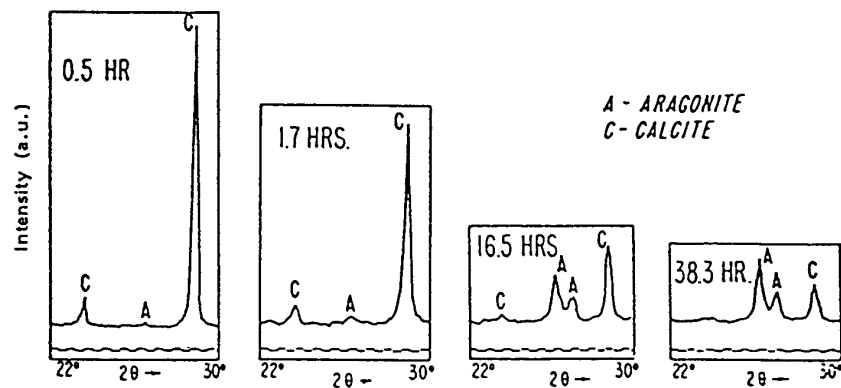


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of CaCO_3 after grinding³⁾.

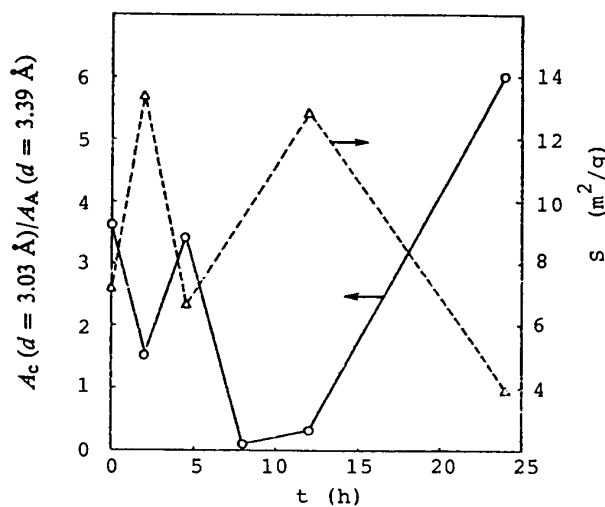


Fig. 4 Specific surface area and calcite/aragonite ratio as a function of the grinding time of calcium carbonate⁸⁾.

認されているが、粉碎過程では霰石から方解石への相転移は認められない。また、方解石から霰石への相転移は、単に格子の圧縮だけでは達成されるとは考え難く、せん断力と圧縮力の組み合わせによって起こるものと考察している。同様な結果は、Jamieson ら⁷⁾ によっても報告されている。これに対して、Criado ら⁸⁾ は、遊星ミルを用いて石灰石を乾式粉碎し、粉碎産物の比表面積測定ならびにX線回折法による解析から、Fig. 4 に示す結果を得ている。同図より、方解石-霰石の相転移とその逆の相転移が繰り返し起こると結論づけている。また、Schrader ら⁹⁾ は振動ミルを用い、石灰石と霰石を別々に粉碎した結果、それぞれある程度同質異像物質が生

成し、最終的には、方解石生成率30%で平衡状態になると報告している。また、Dandurant¹⁰⁾ は、石灰石の粉碎では、まず、比表面積が増大する過程で、結晶サイズが格子ひずみの増大と共に減少するが、その次の段階で、結晶サイズが変化せず、格子ひずみだけが減少し、同時に相転移が進行すると報告している。Lin ら⁴⁾ も同様な粉碎実験を実施し、方解石-霰石相転移に関する結果を得ている。Fig. 5¹¹⁾ には、粉碎時間による産物の分解温度ならびに霰石生成率の変化を示す。同図より、霰石の生成率は粉碎時間の増大と共に増加し、10時間粉碎で霰石生成率26%、90時間ではそれが70%にも達する。霰石を含む産物を500℃に加熱すると全て方解石となり、Burns らの結果が支持される。また、先に示した CaCO_3 の状態図から霰石の生成は、分解温度の低下を意味し、実験結果と良く対応している。

石灰石の第3の同質異像物質として、バテライト ($\mu\text{-CaCO}_3$) がある。バテライトは、通常の温度、圧力条件では、方解石や霰石よりも準安定であり、粉碎によって容易に方解石へと相転移する²⁾。Northwood ら¹²⁾ が実施したバテライトの転動ボールミル粉碎実験結果として、Fig. 6 には、粉碎時の温度をパラメータとしたバテライト-方解石相転移と粉碎時間の関係を示す。同図より、相転移は粉碎時間の増大と共に進行しやすく、また、粉碎時の温度を高くすることによっても助長されることがわかる。この場合の相転移は、核生成・成長モデルに基づき進行するといわれる。

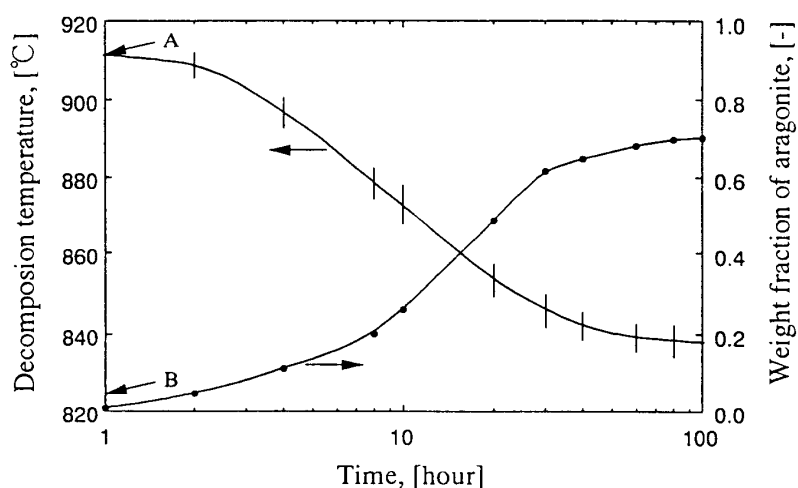


Fig. 5 The decomposition temperature of ground calcite samples and the fraction of aragonite formed as a function of grinding time¹¹⁾. (A indicates the decomposition temperature of pure calcite and B that of pure aragonite)

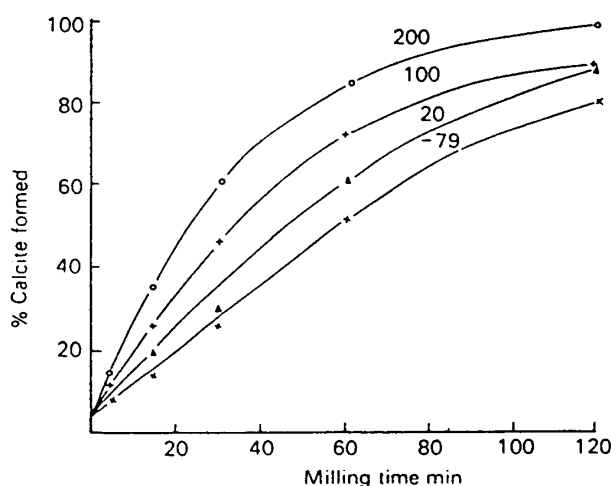


Fig. 6 Effect of milling temperature on the rate of vaterite-to-calcite transformation¹²⁾.

3. 水分の影響

これまでの方解石-霰石相転移に関する検討例では、雰囲気中の水分やミル内温度の制御に充分注意が払われていたとは云いにくい。特に、水分存在下での石灰石あるいは霰石の粉碎では、Ca-O結合の破断と、それを補完し、低い活性化エネルギー状態の物質へ変化させる水和反応が競合して進行する^{2,13,14)}。これより、雰囲気中の水分の制御が、粉碎による方解石の相転移を支配する重要な因子の一つと考えられる。

菅沼ら^{15,16)}は、転動ボールミルを用い、石灰石粉末の微粉碎実験から、粉碎の途中でミルポットを開蓋し、試料を大気中に曝したり、あるいは水分を添加した場合と、完全にミルを密閉した場合の比表面積変化を測定した。Fig. 7(a)には、完全に密閉した場合(□)、4時間毎にコーティング層を掻き取り、解砕した場合(X)、同じくポット開蓋を1時間継続した場合(●)と2時間継続した場合(○)、更に3時間粉碎毎に1時間ポットを開蓋した場合(△)の結果を示す。また、同図(b)には、4時間粉碎毎に水を1mlずつ添加した場合の結果を示す。なお、同図

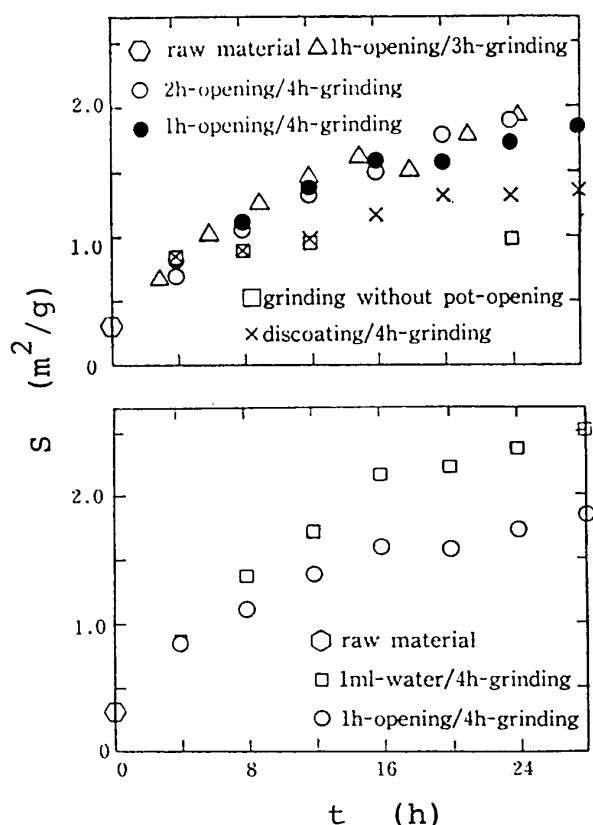


Fig. 7 Effect of pot-opening and water addition on specific surface area of the ground products^{15, 16)}.

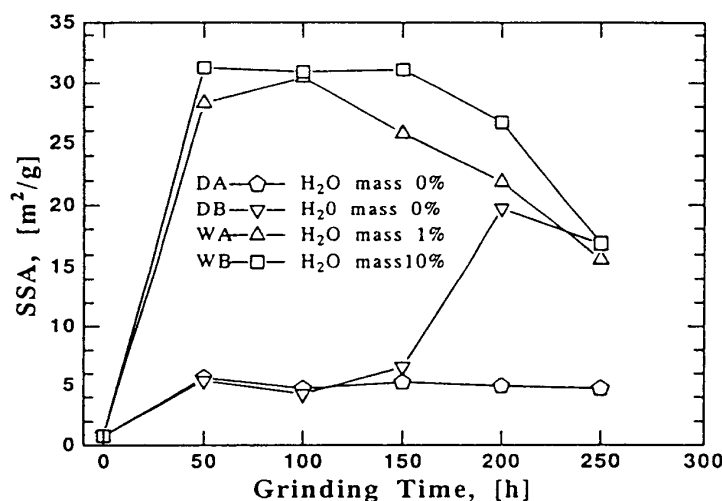


Fig. 8 Specific surface area of ground products as a function of grinding time¹⁷⁾.

比表面積は、(DA), (DB) の乾式粉碎よりは (WA), (WB) の水分添加による粉碎の方が大幅に増大しており、また、乾式粉碎においても (DB) の方が (DA) より長時間粉碎で比表面積が増えている。この結果は、前掲した菅沼らの結果と同様である。一方、Fig. 9¹⁷⁾ には、粉碎産物中の不純物混入率の粉碎時間による変化を示す。同図より、比表面積が大となる条件（水分添加条件）では、不純物混入率が低いことが確認される。これは、水分の存在が、試料の分散性を良くし、かつ、媒体ボールの運動エネルギーが、試料へ有効に作用していることを示すものである。

(b) には、比較のため、4 時間粉碎毎に 1 時間ポットを開蓋した場合の結果をも示す。これらの実験結果は、粉碎の途中で試料を大気に曝し空気中の水分を吸着させたり、あるいは、積極的に水分を添加して粉碎すると、試料の比表面積が大となることを示している。換言すれば、水分が石灰石粉碎における粉碎助剤としての役割を果たしていると考えられる。同様の結果は、筆者ら¹⁷⁾ によっても報告されている。筆者らは、石灰石の転動ボールミル（アルミナ製）による粉碎に際し、雰囲気中の水分を次の 4 段階に制御・調節し、かつ、粉碎過程での過度の温度上昇を防止して、①比表面積変化、②不純物混入、③相転移の 3 つの項目が粉碎過程でどのように変化するかについて実験的に検討している。

(a) H₂O:0%(condition (DA))

乾式粉碎。粉碎前と試料採取毎に試料とミルを 383K で 12 時間オープンで乾燥させ、水分をできるだけ排除した状態。

(b) H₂O:0%(condition (DB))

乾式粉碎。粉碎前にのみ試料とミルを 383K で 12 時間オープンで乾燥させるが、サンプリング毎の乾燥は行わない。したがって、サンプリング時に空気中の水分がミル内の試料に吸着する可能性有り。

(c) H₂O:1%(condition (WA))

粉碎前に 1 mass% の水分を試料に添加。サンプリング毎の水分添加等の処置は行わない。

(d) H₂O:10%(condition (WB))

粉碎前に 10 mass% の水分を試料に添加。その他は (c) と同様。

Fig. 8¹⁷⁾ には、粉碎産物の比表面積の粉碎時間による変化を示す。同図より、

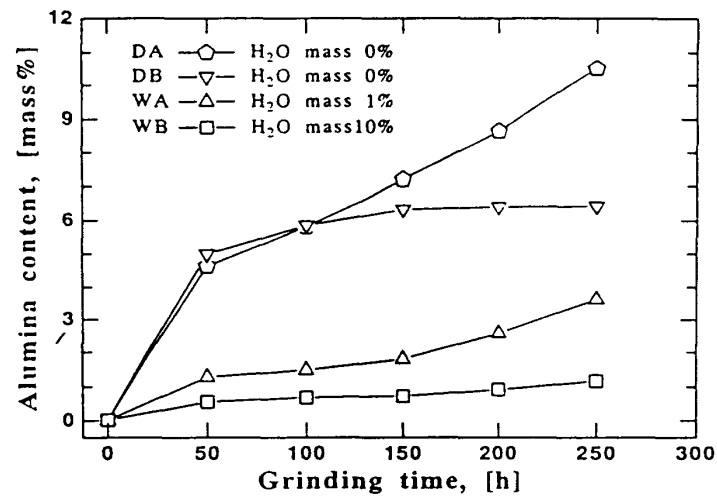


Fig. 9 Change of contamination amount (alumina content) worn from a mill as a function of grinding time¹⁷⁾.

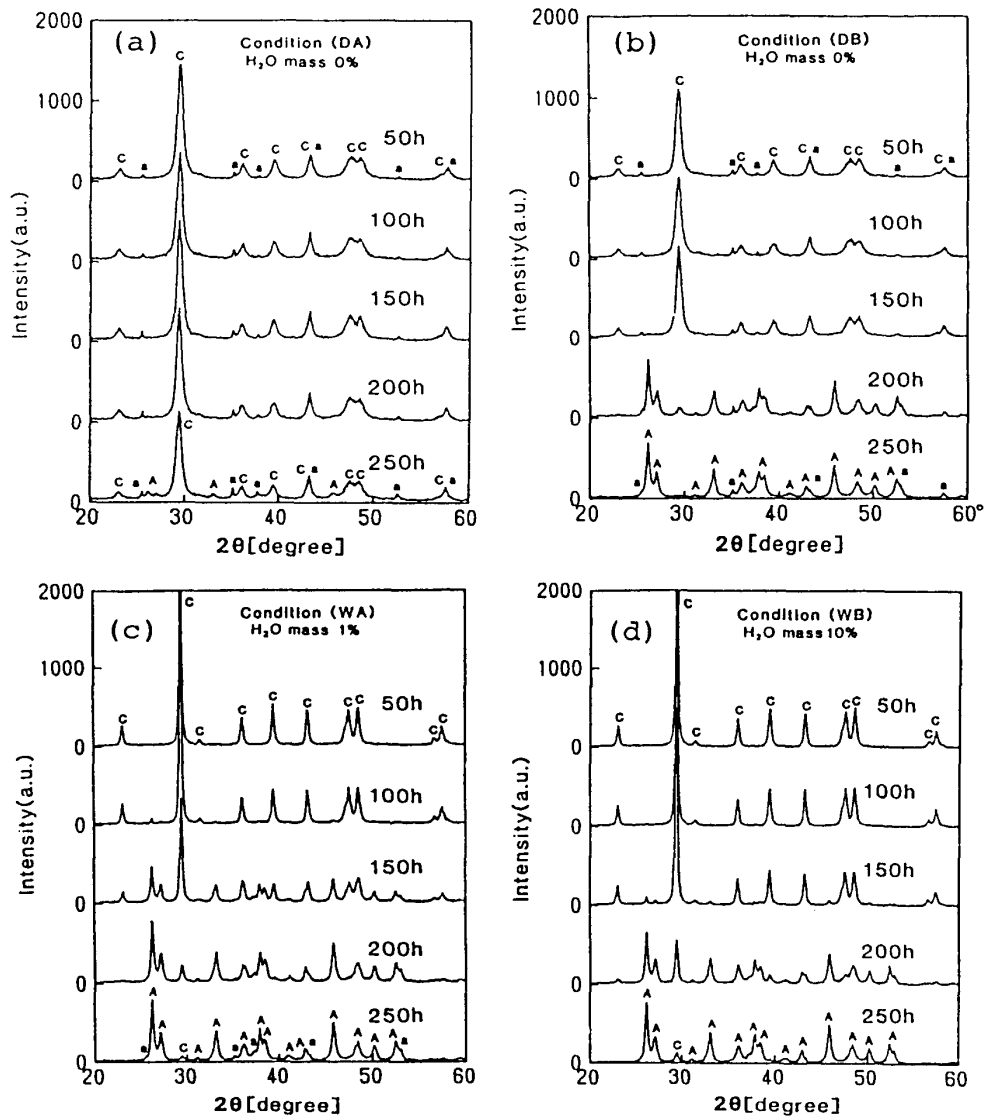


Fig. 10 X-ray diffraction patterns of ground products in different moisture contents¹⁷⁾.

(a) condition (DA), (b) condition (DB), (c) condition (WA), (d) condition (WB)

Fig. 10(a)–(d)¹⁷⁾ (上記4つの水分制御条件に対応)には, 粉碎産物のX線回折図形を示す. 同図(a)では, 250時間粉碎で僅かに霰石の回折ピークが現れ, また, (b)の条件では, (a)より50時間早い200時間で生成しているのが確認できる. 更に, 水分添加した(c), (d)の結果より, 霰石生成は(DA), (DB)の条件より短時間で達成されていることが確認できる. 但し, 水分添加1 mass%と10 mass%の相違は殆どない.

以上の結果は, 粉碎による石灰石の比表面積変化のみならず相転移においても水分が重要な役割を果たしていることを示唆するものである. また, 同時に, ここで紹介した既往の研究においても, 粉碎時の温度や水分量の表示と, それに基づく測定データの再検討が必要であろうと考える.

4. む す び

通常の粉碎機の内部は, 粉碎過程で数十℃の温度上昇を伴う場合があるが, ミルの機密性が保たれる場合が少なくミル内圧力は常圧に近い状態と考えられる. しかし, 機械的応力が作用した粒子の局所部分では摩擦作用等により, かなり高温となるであろうし, また, 粒界近傍では相当な高圧状態となることも予想される. 更に, 粒子の破壊により破断面近傍では, メカノケミカル効果により部分的に化学ポテンシャルが極めて高い状態となっていることも考えられる. 粉碎過程では上記のような部分的霰石安定生成状態が成立していると考ええると, 常圧下での石灰石の粉碎における方解石–霰石相転移の発生機構がある程度説明できる. また, 粉碎過程で, 碎料粒子が局所的に高温・高圧状態となっていれば, 方解石–霰石相転移に引き続いて起こる霰石–方解石相転移も説明できる. 以上は, 粉碎による局所的な高温・高圧説による方解石の相転移の説明であるが, かなり推測の域を脱していない. 一方, 僅かの水分が, 石灰石のミル壁へのコーティングを極めて生じ難くし, かつ, 試料自身の分散性を良くするという粉碎助剤としての役割を果たしていることは確かであり, 「①比表面積が大きく, 微粒子が生成する, ②不純物混入量が少ない, ③霰石への相転移量が顕著である」という結果は, 全て媒体の運動エネルギーが効率よく物質に伝わったものと考えられる. 水分が, 相転移に関して何らかの触媒的な役割を果たしているかどうかについては, 現段階では判然としないが, 重要な因子の一つであることは間違いないように思われる.

石灰石は, 比較的に入手が簡単であり, 実験室規模を含めて粉碎実験における標準的な試料として取り扱われることが多い. 特に, 転動ボールミルなどを用いた乾式微粉碎において, 試料の粉碎を促進させる上でも, 僅かの水分の添加とその量の制御が重要である. その場合, 産物の一部が霰石へと相転移している可能性もあることを十分に認識する必要がある.

文 献

- 1) Tkacova, K.: *Development in Mineral Processing, Vol.11 – Mechanical Activation of Minerals*, edited by Fuerstenau, W.D., (1989). 1, Elsevier Science.
- 2) Carlson, W.D.: *Reviews in Mineralogy Vol.11 – Carbonates: Mineralogy and Chemistry, Chap.6*, edited by Reeder, R.J., (1983). 191. Mineralogical Society of America.
- 3) Burns, J.H.; Bredig, M.A.: *J.Chemical Physics*, **25**, (1956), 1281
- 4) Lin, I.J.; Navid, S.; Grodzian, D.J.M.: *Minerals Sci. Engng.*, **7**, (1975), 313
- 5) Crawford, W.A.; Hoersch, A.L.: *Amer. Miner.* **57**, (1972), 995
- 6) Boettcher, A.L.; Wyllie, P.J.: *J.Geol.*, **76**, (1968), 314

- 7) Jamieson, J.C.; Goldsmith, R.: Amer. Miner., **45**, (1960), 818.
- 8) Criado, J.M.; Trillo, J.M.: J.Chem. Soc. Faraday Trans., **7**, (1975), 961.
- 9) Schrader, R.; Hoffmann, B.: Z.Anorg. Allg. Chem., **369**, (1969), 41.
- 10) Dandurand, J.L.: C. R. Seanc. Acad. Sci. Paris, Ser.D., **271**, (1970), 881.
- 11) Lin, I.J.; Somasundaran, P.: Powder Technol., **6**, (1972), 171.
- 12) Northwood, D.O.; Lewis, D.: Am. Mineral., **53**, (1968), 2089.
- 13) 久保輝一郎：化学と工業, **16**, (1963), 901
- 14) Gammage, R.B.; Holmes, H.F.; Fuller Jr., E.L.; Glasson, D.R.: J.Colloid and Interface Science, **47**, (1974), 350.
- 15) 菅沼彰, 中村重行, 浜田俊孝：粉碎, **32**, (1988), 12.
- 16) 菅沼彰, 藤井泰久, 浜田俊孝：粉碎, **34**, (1990), 4.
- 17) Shinohara, A.H.; Sugiyama, K.; Kasai, E.; Saito, F.; Waseda, Y.: Advanced Powder Technology, **4**, (1993), 311.